

水中本底成分对催化臭氧化分解微量硝基苯的影响

孙志忠, 赵雷, 马军*

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 考察了水中本底成分对催化臭氧化分解水中微量硝基苯的影响规律. 对比试验结果表明, 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化工艺在自来水中比蒸馏水中对硝基苯的去除率分别增加了 4.90%、2.47% 和 5.12%. 单独臭氧氧化对硝基苯的分解效率随着镁离子浓度的升高 ($0 \sim 8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 而增加了 6.25%, 在相同实验条件下, 臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的降解效率随着镁离子浓度的升高却降低了 11.41% 和 17.64%; 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化在氯离子浓度增加 ($0 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下对硝基苯的去除率分别下降了 4.42%、9.38% 和 12.24%; 低浓度的腐殖酸促进了硝基苯的降解, 高浓度的腐殖酸抑制了硝基苯的降解. 实验还研究了臭氧投加量和硝基苯初始浓度对硝基苯降解效率的影响.

关键词: 催化臭氧化; 改性蜂窝陶瓷; 硝基苯; 降解; 本底成分

中图分类号: TU 991.2; X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)02-0285-05

Effect of Background Constituents on the Degradation of Trace Nitrobenzene in Aqueous Solution by Catalytic Ozonation

SUN Zhi-Zhong, ZHAO Lei, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Effect of background constituents on the catalytic ozonation of nitrobenzene was investigated. Degradation rates of ozonation alone, ceramic honeycomb and modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation in tap water increased by 4.90%, 2.47% and 5.12% than those in distilled water respectively. The removal rate of ozonation alone increased by 6.25% with the increase of the concentration of magnesium ion ($0 \sim 8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), but those of other two processes decreased by 11.41% and 17.64%, respectively, under the same experimental condition. Degradation efficiency of ozonation alone, ceramic honeycomb and modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation decreased by 4.42%, 9.38% and 12.24%, respectively, with the increase of the concentration of chloride ion ($0 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). At the lower concentration, humic acid could accelerate the degradation of nitrobenzene, however, the reaction was retarded at higher concentrations of humic acid. The experiment also studied the influences of the applied ozone and initial concentration of nitrobenzene.

Key words: catalyzed ozonation; modified ceramic honeycomb; nitrobenzene; degradation; background constituents

近年来, 非均相催化臭氧化技术迅速发展^[1], 研发了一些新型催化剂如新生态 MnO_2 ^[2]、载锰活性炭^[3]、水合氧化铁^[4]等. 在水处理过程中, 非均相催化臭氧化是发生在固液表面的复杂反应, 一般推测催化剂通过促进吸附在其表面上的 O_3 分子分解产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 直接氧化吸附富集在催化剂表面的有机污染物, 或者从催化剂表面扩散进入溶液中与有机污染物反应. 所以, 研究水中本底成分对催化剂表面特性的影响十分重要, 可以推测反应机理, 确定是否要对处理水增加必要的预处理措施. 这些本底成分主要是某些无机离子 (如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 HCO_3^-) 和本底有机质 (如腐殖酸). 由于天然水体水质十分复杂, 本实验在蒸馏水反应体系中分别加入天然水体中常见的本底成分进行模拟试验, 重点考察不同水体背景水中常见无机离子 (Mg^{2+} 和 Cl^-) 和腐殖酸等对硝基苯降解

效率的影响规律.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用蒸馏水配制原水. 称取一定量商品腐殖酸粉末 (上海生物试剂二厂), 用 0.1 mol/L NaOH (哈尔滨市新春化学试剂厂) 溶液溶解, 然后用 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜 (浙江省海宁市郭店众联医药器材厂) 过滤除去杂质, 用 0.1 mol/L 稀 HCl (天津市东丽区天大化学试剂厂) 调节溶液 pH 值为 7.0 ± 0.2 的中性范围后, 配成母液待用. 实验中使用 pHS-2C 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂生产) 测定

收稿日期: 2004-12-02; 修订日期: 2005-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378028)

作者简介: 孙志忠 (1963~), 男, 博士研究生, 研究方向为饮用水高级处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

pH 值. 实验用硫酸镁(北京化工厂)和氯化钠(天津市化学试剂一厂)均为分析纯试剂.

硝基苯为重蒸处理的分析纯试剂(北京化工厂), 纯度达 99.80%, 在原水中的初始浓度为 50 $\mu\text{g/L}$, 采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所生产)测定硝基苯的含量.

蜂窝陶瓷外型为圆柱体, 直径为 50mm, 长为 50mm, 孔密度为 62 孔/ cm^2 , 壁厚 0.4mm, 经 BET 测定比表面积为 0.351 m^2/g , XRD 检测蜂窝陶瓷主晶相为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. 在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗, 然后在 80 $^\circ\text{C}$ 干燥, 采用浸渍法制成改性催化剂备用.

试验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡, 然后再用自来水和蒸馏水依次洗涤. 非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 350 $^\circ\text{C}$ 下高温处理过夜.

1.2 实验方法

制取臭氧的原料为纯氧, 由 XFZ-5 型臭氧发生器(清华大学生产)产生. 反应器由不锈钢制成, 直径 50mm, 高 1850mm, 有效容积 3L, 实验工艺流程如图 1 所示. 臭氧经过反应器底部的多孔布气板形成细小气泡与催化剂及溶液接触, 从而发生气、液、固三相反应, 臭氧尾气由 KI 溶液进行吸收. 实验前先用蒸馏水冲洗反应器, 再用臭氧预处理 4min 以去除反应器中可能消耗臭氧的干扰成分, 然后排空, 再用蒸馏水冲洗 2 次. 进行催化臭氧化实验时, 拆下反应器下部(由法兰连接), 装入催化剂. 用磁力驱动泵将已配好的 3L 硝基苯溶液通入反应器中, 臭氧投加量为 0.987 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 取样前在取样瓶中滴入硫代硫酸钠(天津市东丽区天大化学试剂厂)终止臭氧与硝基苯的反应.

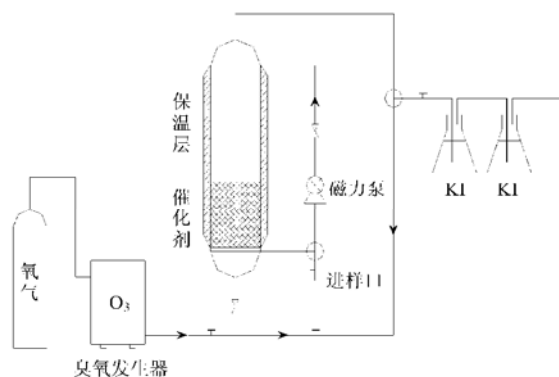


图 1 臭氧催化氧化实验工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

实验条件: 硝基苯的初始浓度 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 反应

温度: 21 $^\circ\text{C} \pm 1$ $^\circ\text{C}$; 水样初始 pH 值: 6.87; 本底: 蒸馏水; 投加方式: 一次性投加; 催化剂用量: 5 个.

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量对硝基苯降解效率的影响

催化臭氧化反应机理十分复杂, 涉及到臭氧分子的直接氧化和由于臭氧分解引发自由基链反应的间接氧化作用. 文献报道, 硝基苯与臭氧的反应速率常数为 $(0.09 \pm 0.02) \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[5], 硝基苯与自由基的反应速率常数为 $2.2 \times 10^8 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[6]. 从原有工作可见, 蜂窝陶瓷和改性蜂窝陶瓷催化臭氧化均遵循 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化机理, 即催化剂加快了臭氧分子在水溶液中的分解速率, 增加了单位时间和单位体积内的自由基产生量, 从而加速了目标反应物的降解^[7]. 非均相催化臭氧化体系涉及气、液、固三相反应, 因此研究各项用量对整体反应的贡献至关重要.

实验检测了不同臭氧投加量下硝基苯降解效率的变化情况, 臭氧投加量分别为: 0.987 mg/L , 1.644 mg/L , 2.259 mg/L 和 2.732 mg/L , 实验结果如图 2 所示.

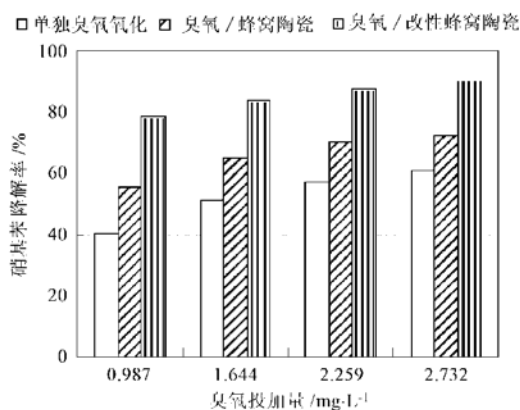


图 2 臭氧投加量对硝基苯分解效率的影响

Fig. 2 Effect of the applied ozone on the degradation rate of nitrobenzene

由图 2 可见, 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化 3 种工艺在臭氧浓度为 2.732 mg/L 时比 0.987 mg/L 时去除率分别增加了 20.65、16.38 和 12.10 个百分点, 即去除趋势都随着臭氧投加量的增加而升高. 其原因是随着臭氧投加量的增多, 提高了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度, 这样单位体积内 $\cdot\text{OH}$ 自由基与目标反应物的接触机率有所增加, 接触效率的提高推动了反应的进行, 从而强化了硝基苯的降解. 另外, 催化臭氧化工

艺对硝基苯降解效果的增加幅度明显小于单独臭氧氧化,但是臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化即使在较低的臭氧浓度下(0.987mg/L)也要比单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化工艺在较高的浓度下(2.732mg/L)降解率高,充分说明臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化不用过分依赖于增加臭氧投加量的方式来加强硝基苯的降解效果,即使在较低的臭氧浓度下也能利用本身的性能优势促进 $\cdot\text{OH}$ 自由基链反应的发生,显著地提高自由基的引发效率,这种廉价、高效、方便的催化剂对于大规模的工业化生产应用具有重要意义。

2.2 硝基苯初始浓度对硝基苯降解效率的影响

实验考察了硝基苯初始浓度在 50~250 $\mu\text{g/L}$ 范围内变化时的降解效率,结果如图 3 所示。

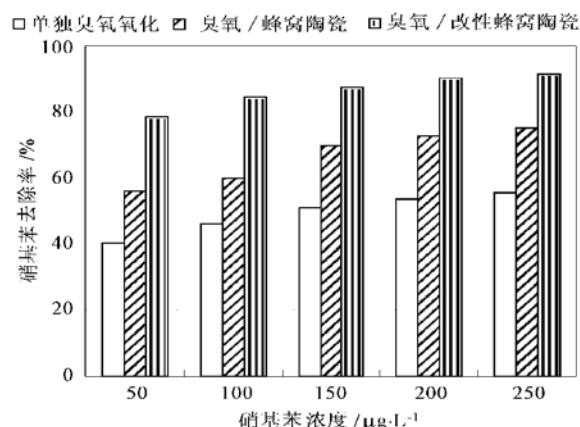


图3 硝基苯初始浓度对硝基苯分解效率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of nitrobenzene on degradation rate of nitrobenzene

结果显示,在所考察的范围内 3 种氧化工艺对硝基苯的降解效率都随硝基苯初始浓度的升高而增加,单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化在硝基苯初始浓度为 250 $\mu\text{g/L}$ 时比 50 $\mu\text{g/L}$ 时去除率分别增加了 15.21、19.16 和 12.63 个百分点。硝基苯初始浓度的增加在某种程度上可引起硝基苯分子与臭氧及 $\cdot\text{OH}$ 自由基有效碰撞几率的加大,促进氧化反应。

2.3 不同本底对硝基苯降解效率的影响

在实际水处理过程中,水中的无机和有机杂质种类繁多,对臭氧氧化及催化臭氧氧化过程会产生一定的影响,并且影响机理也比较复杂。实验进行了自来水和蒸馏水体系中硝基苯降解效率的比较,实验结果如图 4 所示。

由图 4 可见,单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催

化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化工艺在自来水中比蒸馏水中的去除率分别增加了 4.90、2.47 和 5.12 个百分点。说明水中大量存在的无机物和有机物对于 3 种工艺起到一定的促进作用,这种结果可以是多种因素综合作用的结果,包括影响臭氧传质、催化剂表面活性位的优先抢占、 $\cdot\text{OH}$ 自由基的引发和猝灭、有机络合物生成的难易等。臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化工艺在自来水中则具有较强的优势,证明催化剂的改性增强了其与水体中其他成分的协同效应。单独蜂窝陶瓷和改性催化剂对硝基苯的吸附去除率在自来水中也分别提高了 1.93 和 3.14 个百分点,可能是来自水体中的无机离子和极性的有机物通过离子键、共价键、范德华力和配位键等多种作用,改善了催化剂表面与硝基苯分子的作用,增强了吸附程度;也有可能是催化剂表面的某些凝聚作用促进了有机物在催化剂表面的吸附。

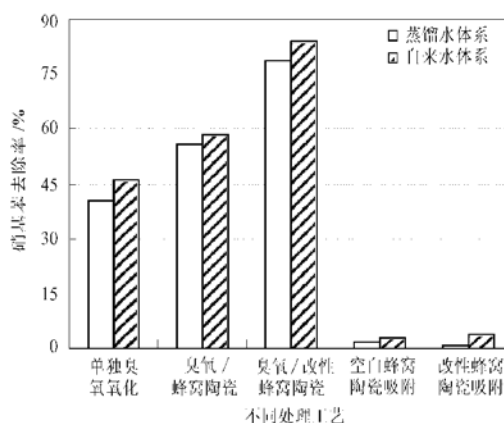


图4 不同本底对硝基苯分解效率的影响

Fig. 4 Effect of water background on the degradation rate of nitrobenzene

2.4 水中常见无机离子对硝基苯降解效率的影响

2.4.1 镁离子浓度对硝基苯降解效率的影响

实验考察了不同镁离子浓度条件下硝基苯的降解效率,结果如图 5 所示。

由图 5 可见,单独臭氧氧化在镁离子浓度(0~8 mg/L)条件下对硝基苯的降解效率增加了 6.25%,而臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的氧化效率分别降低了 11.41% 和 17.64%,并且在 2 mg/L 时变化明显,之后趋于平缓。这说明在单独臭氧氧化体系中加入镁离子后,整个工艺相当于均相催化臭氧氧化,在一定程度上也强化了硝基苯的降解,现有的实验结果证实作为均相催化剂,镁离子的催化能力有限;而对于臭氧/蜂窝

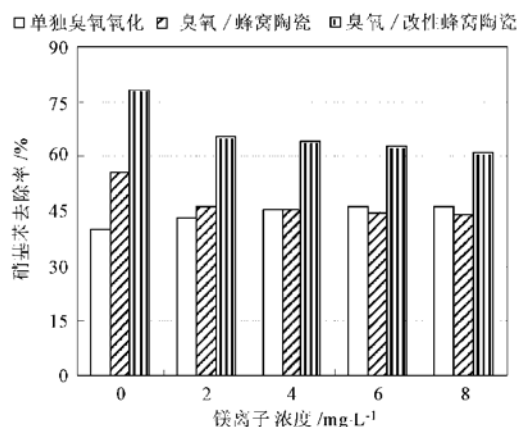


图5 镁离子浓度对硝基苯氧化效率的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of magnesium ion on the degradation rate of nitrobenzene

陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶催化氧化体系来说,理论上也存在上述均相催化臭氧化的协同效应,但这显然不是主要方面,非均相催化臭氧化才是主导,并且外加的离子明显阻抑了非均相催化剂效能的发挥.因为在非均相催化臭氧化体系存在着能引发自由基的活性表面,通过链引发产生的表面羟基既可以发生质子迁移,也可以吸附溶液中的常见阳离子^[8],如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等,致使表面羟基脱去质子形成 Lewis 碱,进而形成表面络合物,即由于吸附的阳离子占据了催化剂表面的活性中心,使催化剂的活性受到了一定影响,从而使硝基苯去除率有所降低.

2.4.2 氯离子浓度对硝基苯降解效率的影响

实验测试了不同氯离子浓度条件下硝基苯的降解效率,结果如图6所示.

实验结果显示,3种氧化工艺在氯离子浓度增加的情况下硝基苯去除率均在降低,单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化在氯离子浓度为40mg/L时比不添加氯离子时对硝基苯的氧化效率分别下降了4.42%、9.38%和12.24%.产生这种现象的原因是多方面的:首先,氯离子本身具有还原性,而臭氧具有强的氧化性,由链反应引发的 $\cdot OH$ 自由基具有更强的氧化性,且因活泼而无选择性,于是产生了氯离子与目标反应物竞争参与氧化-还原反应的状况,共同消耗氧化剂,进而减弱了硝基苯的去除.其次,氯离子可以吸附在催化剂表面,占据了催化活性中心^[9,10],使催化剂的活性降低.再者,非均相催化表面的金属离子可以作为 Lewis 酸,将结构中的表面羟基与溶液中的配体

(阴离子或弱酸)交换^[11],例如氯离子和硝酸根离子可以在催化剂的表面取代表面羟基,而释放氢氧根离子进入溶液^[12],这种取代行为本身具有一定的选择性,在某种程度上降低了 $\cdot OH$ 自由基的生成趋势,也削弱了催化剂的活性.本实验中从单独臭氧氧化到臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯去除趋势降低的幅度越来越明显,也辅助说明了臭氧催化氧化均遵循 $\cdot OH$ 自由基氧化机理.

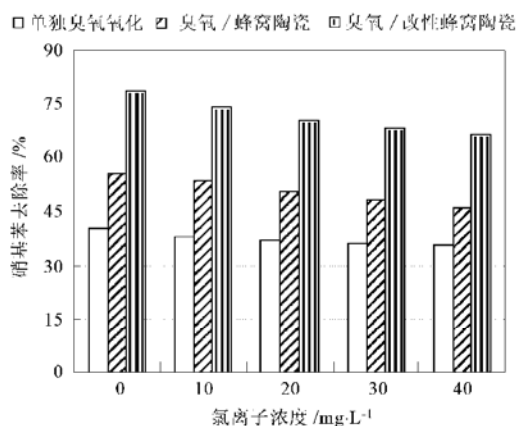


图6 氯离子浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of chloride ion on the degradation rate of nitrobenzene

2.5 腐殖酸浓度对硝基苯降解效率的影响

腐殖酸是天然水中的主要有机成分,含量在几到几十mg/L之间,也是构成地表水色度的主要成分.并且腐殖酸的结构非常复杂,通常认为它是一类分子内含有酚羟基、羧基、醇羟基的大分子缩合物^[13].一系列研究表明^[14~16],由于其分子结构的复杂性,腐殖酸会对有机物的臭氧化过程产生复杂的影响.实验测试了不同浓度的腐殖酸对硝基苯降解效率的影响,结果如图7所示.

图7的实验结果表明,无论是单独臭氧氧化,还是臭氧催化氧化都经历了先升高后降低的过程.单独臭氧氧化在腐殖酸浓度0.5mg/L时达到最大值,即浓度在0.5mg/L以下时腐殖酸促进硝基苯的降解,在此浓度以上时抑制降解,同理臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化的降解最大值分别为1mg/L和2mg/L,体现了催化剂明显增强了臭氧化体系抵抗腐殖酸的抑制作用.研究表明^[16],腐殖酸分子中含有多种可参与臭氧分解链式反应的活性点(官能团),既可以与臭氧分子直接作用,又可以充当臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂和终止剂,因此,臭氧催化氧化体系中腐殖酸的最佳

浓度一度成为关注的焦点问题. 对于低浓度的腐殖酸的正向协同作用, 普遍认为是低浓度条件下腐殖酸可以引发 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 从而促进有机物的氧化去除; 而高浓度的腐殖酸一方面引发、促进臭氧分解^[15], 瞬间产生 $\cdot\text{OH}$, 导致 $\cdot\text{OH}$ 之间迅速反应而猝灭, 消耗了水中能与硝基苯反应的 $\cdot\text{OH}$, 导致去除率下降; 另一方面, 腐殖酸与硝基苯竞争捕获 $\cdot\text{OH}$ 的能力较强, 使硝基苯的氧化降解受到抑制. 这些现象同样也是 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化机理的辅证.

□单独臭氧氧化 ■臭氧/蜂窝陶瓷 ▨臭氧/改性蜂窝陶瓷

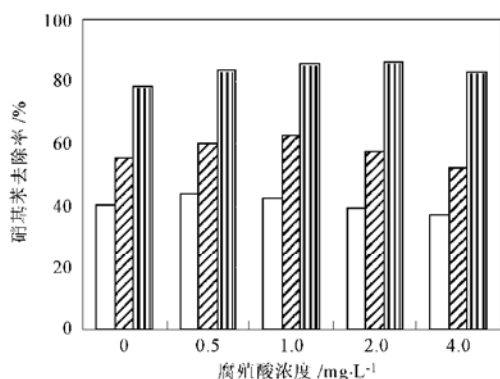


图7 腐殖酸浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 7 Effect of the concentration of humic acid on the degradation rate of nitrobenzene

催化臭氧化对于水中硝基苯的去除效果, 自来水本底明显好于蒸馏水. 实验考察的水中无机离子(Mg^{2+} 和 Cl^-)都抑制硝基苯的去除, 而腐殖酸在较低的浓度下促进硝基苯的降解, 较高的浓度下也抑制硝基苯的去除. 综上所述, 不同本底对硝基苯降解效率的影响十分复杂, 是众多因素的综合作用结果, 关于更加深入的理论研究将在今后的实验中进一步探讨.

3 结论

水中本底成分对臭氧催化氧化去除微量的硝基苯有一定的影响. 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化工艺在自来水中比蒸馏水中对硝基苯的氧化效率分别增加了4.90%、2.47%和5.12%. 单独臭氧氧化对硝基苯的降解效率随着镁离子浓度的升高而增加, 而臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的降解效率随着镁离子浓度的升高降低; 3种氧化工艺在氯离子浓度增加的情况下硝基苯去除率均在降低, 较低浓度的腐殖酸促进硝基苯的降解,

高浓度的腐殖酸抑制硝基苯的降解.

参考文献:

- [1] 李来胜, 祝万鹏, 李中和. 催化臭氧化——一种有前景的水处理高级氧化技术[J]. 给水排水, 2001, 27(6): 26~29.
- [2] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine[J]. Ozone: Science and Engineering, 1997, 19(3): 227~240.
- [3] Ma J, Sui M H, Chen Z L, Wang L N. Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation: Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts[J]. Ozone: Science and Engineering, 2004, 26(1): 3~10.
- [4] 张涛, 陈忠林, 马军, 隋铭皓. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 43~47.
- [5] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, 17(2): 173~183.
- [6] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, 10: 377~386.
- [7] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧降解水中微量硝基苯[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 84~88.
- [8] 汤鸿霄. 水体颗粒物. 当代化学前沿[M]. 北京: 中国致公出版社, 1997. 764~765.
- [9] Sunada F, Heller A. Effects of water, salt, and silicone overcoating of the TiO_2 photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(2): 282~286.
- [10] Conceicao M, Mateus D A. Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations[J]. Water Research, 2000, 34(4): 1119~1126.
- [11] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 20~21.
- [12] Parfitt R L, Russell J D. Adsorption on hydrous oxide. IV. Mechanisms of Adsorption of Various Ions on Goemite[J]. J. Soil Sci., 1977, 28: 297~305.
- [13] Emma H, Goslan D A, Fearing J B, Derek W, Peter H, Andrew T C, Simon A P. Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of reservoir water[J]. AQUA, 2002, 51(8): 475~482.
- [14] Xiong F, Graham N J D. Removal of Atrazine through ozonation in the presence of humic substances[J]. Ozone: Science and Engineering, 1992, 14(3): 263~268.
- [15] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of humic substances[J]. Water Research, 1999, 33: 785~793.
- [16] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. Environmental Science and Technology, 1985, 19(12): 1206~1213.